

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 顆粒型 PVDF 薄膜之製備、改質及在生醫技術上的應用 (1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-032-002-

執行期間：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

執行單位：淡江大學化學工程學系

計畫主持人：鄭廖平

計畫參與人員：洪漢祥、孫敏桂、張啟林

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 5 月 19 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 ☐ 成 果 報 告  
☒ 期中進度報告

(計畫名稱)

顆粒型 PVDF 薄膜製備、改質及生醫技術上的應用(1/3)

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2216-E-032-002

執行期間： 91 年 8 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

計畫主持人：鄭廖平

共同主持人：

計畫參與人員：洪漢祥、孫敏桂、張啟林

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☒ 精簡報告 ☐ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

☐ 赴國外出差或研習心得報告一份

☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年☐ 二年後可公開查詢

執行單位：淡江大學化學工程系

中 華 民 國

92 年 5 月 16 日

## 顆粒型 PVDF 薄膜之製備、改質及生醫技術上的應用(1/3)

### Formation and modification of particulate PVDF membrane and its application in biomedical technology

鄭廖平、洪漢祥、孫敏桂、張啟林

淡江大學化學工程系

#### 一、摘要

本研究主要是探討聚偏二氟乙烯(PVDF)顆粒型薄膜之製備及其高分子製膜液相關性質的研究，製膜液的組成為聚偏二氟乙烯(PVDF)與二甲基甲醯胺(DMF)，沉澱槽為正辛醇，藉由改變 PVDF/DMF 製膜液之溶解溫度探討其對薄膜結構所造成的影響以及相關物理性質方面的檢測，如抗張強度、熱性質、結晶構造等。研究結果發現溶解溫度為 50 °C 的製膜液所製備的薄膜其結晶顆粒大小約為 400-600nm，70 °C 的約為 1.5-2 $\mu$ m，90 °C 的約為 3.5-4 $\mu$ m，110 °C 約為 15-50 $\mu$ m，抗張強度則以溶解溫度為 50 °C 的薄膜最強，110 °C 最弱，熱性質方面這 4 種薄膜呈現的結果是類似的，而結晶構造上都是屬於  $\alpha$  形式，其中又以溶解溫度為 110 °C 所製備的薄膜最為明顯。

薄膜改質是透過退火程序進行研究，以不同退火溫度觀察薄膜性質的改變，結果發現當退火溫度達到 150 °C，薄膜在結構上明顯有熔接及表面平坦化的情形產生，抗張強度、結晶度也有顯著的提升，在結晶構造上，薄膜經過退火後， $\alpha$  型態的結晶也有愈來愈明顯的趨勢。

製膜液性質的研究上，可發現隨著溶解溫度的不同其形成凝膠的時間也不同，溶解溫度為 50 °C 的製膜液約為 7 天，110 °C 的則是 4 個月以上，隨著靜置時間的延長，從 XRD、SEM 的實驗結果來看可發現晶核密度隨著靜置時間的延長會變大，造成 XRD 圖譜上強度的升高與 SEM 圖形上結晶顆粒從球晶變為枝晶或從大的球形結晶顆粒變成小的球形結晶顆粒。

The effects of the dope dissolution temperature on the membrane structure and physical properties (e.g. tensile strength, thermal behavior, crystal structure, etc.) were studied. It was found that the membranes prepared by dopes dissolved at 50, 70, 90, and 110 oC exhibited structures composed of globules with sizes being 0.4-0.6 $\mu$ m, 1.5-2 $\mu$ m, 3.5-4 $\mu$ m, and 15-50 $\mu$ m respectively. The tensile strength of the membrane prepared by 50 oC dissolved dope was the highest while that prepared by 110 oC dissolved dope was the lowest. The DSC thermal behavior of all these four membranes were similar. XRD analysis showed that all membranes exhibited the  $\alpha$ -crystal form; the membrane prepared by the 110 oC dissolved dope demonstrated the most obvious peaks.

The membrane were post heat treated to improve their physical properties. It was found that after annealing at 150 oC for 1 day, the surfaces of the globules became flattened and some fusion between the globules had occurred. The mechanical strength and crystallinity of the membrane were also increased after heat treatment. And the XRD peaks were more obvious.

The properties of the dopes were studied. It was found that the gelation time for dope dissolved at different temperature were also different. For the dope dissolved at 50 o,C it took 7 days to gel, whereas for the dope dissolved at 110 oC, the gelation time was more than 4 months. With increasing standing time, the extent of crystallization in the dope was increased, as revealed by the XRD intensity. The SEM micrographs for membranes prepared by dopes with different standing time indicated that the nucleation density was increased during the standing process; as was evident that the

size of the large globules in the membranes were reduced and the small globules became sheet or stick-like crystals.

## 二、前言、目的與文獻探討

聚偏二氟乙烯為抗酸性佳、化學鈍性佳並且具有良好熱穩定性之半結晶性高分子【1~3】，亦是一重要的薄膜製備原料，工業上聚偏二氟乙烯薄膜常應用在超過濾及微過濾之分離程序方面【4】。

對於辛醇/DMF/PVDF 系統而言，其薄膜結構之形成對製膜液之狀態非常敏感，只要製膜液配製溫度改變 20 °C 左右，膜材的結構即大幅度的變化，這種現象在文獻中未曾提及，因此值得研究其原理與薄膜結構與相關物理性質【5】。此外，薄膜之退火 (annealing) 程序也是一個研究重點，由於本研究之 PVDF 薄膜為顆粒型結構，其強度較弱，然而藉由退火程序可將其強度倍數提升，原因可能是 PVDF 結晶構造的變化，或是顆粒表面的熔接現象，這些都值得探討【6~8】。

另外，本研究亦針對不同溫度溶解的高分子製膜液其相關性質做一研究，主要是對於高分子製膜液從剛配製完成到其凝膠過程中內部結晶的變化做一了解，主要進行的實驗如下：

- (1) 凝膠時間的觀察：當原始製膜液中晶種較多時，其凝膠所需時間應較短，而不同配製溫度之製膜液其晶種數應有所不同。
- (2) 凝膠過程中，各個階段之 X 光分析：藉由 X 光繞射實驗，可約略估計結晶產生的時間，利用不同結晶狀態之製膜液製膜其結構亦有所不同。
- (3) 以凝膠過程中，各個階段之製膜液製作薄膜並分析其結構。

## 三、研究方法

### 藥品

1. 高分子：聚偏二氟乙烯(poly(vinylidene fluoride) , PVDF) Kynar 740, Elf Atochem; intrinsic viscosity=0.881dL/g, Mn=254,000 g/mole。
2. 溶劑：二甲基甲醯胺(dimethylformamide, DMF)：  $C_3H_7NO$  , Acros Organics, reagent grade, 99 wt.%, d=0.944 g/ml。
3. 非溶劑：辛醇(1-octanol)：  $C_8H_{18}O$  , Acros Organics, reagent grade, 98 wt.%, d=0.82 g/ml。
4. 正己烷(Hexane)：益和，95 wt.%，工業級，分子量 86.18，沸點 69 °C，密度 0.659 mg/ml。
5. 異丙醇(isopropanol)：益和，95 wt.%，工業級，分子量 60.1，沸點 82.4 °C，密度 0.785 mg/ml。

### 實驗方法

#### 薄膜的製備

本研究利用濕式相轉換法製備 PVDF 薄膜，首先將定量 PVDF 高分子與 DMF 溶劑混合，放入旋轉烘箱中，製膜液溶解溫度為 50 °C ~ 110 °C (製膜液完全溶解所需時間相關資料見表 5-1)，待製膜液溶解完全後，取出製膜液，將其靜置於室溫下 1 個小時；將適量製膜液以刮刀塗佈於載體上，然後直接浸入正辛醇沉澱槽中，待其成膜後，將薄膜浸入異丙醇中 24 小時，然後再將薄膜浸入正己烷中 24 小時，將殘留在薄膜孔洞中之異丙醇置換出來，利用正己烷之高度揮發性，防止薄膜結構在乾燥過程中的塌陷，浸泡完畢後，將薄膜取出置於 45 °C 烘箱中乾燥，並標示上、下表面，以待檢測。

#### 薄膜退火程序

將薄膜固定於玻璃板表面上，然後放入預熱之烘箱中(溫度為 120 °C ~ 160 °C)，退火一段時間，待實驗程序完成後，取出薄膜置於室溫下冷卻，然後將薄膜收集作為將來實驗檢測之用。

#### 製膜液凝膠時間的觀察

將在不同溶解溫度下所製備的高分子溶液，待其完全溶解均勻後，將高分子溶液置入 25 °C 恆溫烘箱內，逐天觀察並紀錄高分子溶液在外觀與狀態上的改變，最後並紀錄其從溶液狀態到形成凝膠所需時間。

#### 寬角度 X 光繞射(WAXD)

將製膜液或凝膠均勻的平鋪於樣品座上，進行 X 光掃描以量測繞射強度對繞射角(2 $\theta$ )的關係圖譜。

#### 實驗儀器與測試方法

薄膜性質之檢測方式主要是使用：

- (1) SEM：觀察薄膜型態與結構
- (2) Tensile：測量薄膜之抗張強度
- (3) XRD：鑑定薄膜之結晶構造

(4) DSC：分析薄膜之熱性質

1

#### 四、結果與討論

##### PVDF 高分子薄膜

50 °C 溶解的高分子製膜液所製備的薄膜結構其截面的結構是顆粒細小且顆粒與顆粒間有點相互連結的球形結構其大小約為 400~600nm 左右如圖 1 所示，而且在球晶與球晶顆粒間分佈著一些開放形的小孔洞，貫穿在整個薄膜結構之中，從圖 2 中我們可以觀察當製膜液溶解溫度為 70 °C 所製備出來的薄膜，其截面結構我們從 SEM 的圖形中明顯可以看到一顆一顆的球晶，其顆粒大小約為 1.5~2.0 $\mu$ m，其球晶顆粒的大小比溶解溫度為 50 °C 所製備出的高分子薄膜顆粒還要大。製膜液溶解溫度為 90 °C 所製備的薄膜，其結構示於圖 3，我們可以看到其結構也是由大型球晶所組成的，球晶顆粒的大小約是溶解溫度為 70 °C 的 2 倍大，即為 3.5~4.0 $\mu$ m，除了球晶顆粒的大小不同之外，溶解溫度為 70 °C 與 90 °C 的製膜液所製備出來的薄膜在結構上從 SEM 的圖形中我們可看出其實是相當的類似的。當製膜液的溶解溫度提高到 110 °C 的時候，其薄膜結構如圖 4 所示，薄膜在截面構造上從圖中我們可以看出球晶顆粒相當大且大小不均一，分布的範圍約為 15~50 $\mu$ m。

文獻上指出 PVDF 高分子主要可分為 4 種結晶型態(即  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ )【9~12】，其中最為常見的是  $\alpha$  型態，而  $\gamma$  型態則為  $\alpha$  型態與  $\beta$  型態混和而成的，其結晶構造(crystal type)相關資料附於表 1。從圖 5 所顯示的 X 光繞射分析圖譜中，可發現這 4 張薄膜都是  $\alpha$  型態為主要組成的結晶構造，特別以溶解溫度為 110 °C 所製備的薄膜其  $\alpha$  型態最為明顯。

而在薄膜熱性質分析方面，如圖 6 所示，我們可以觀察出這 4 張薄膜之熱行為相當接近，在升溫速率為 10 °C/min 的實驗操作條件下，這 4 張薄膜都是在靠近 170 °C 的附近有一寬廣的結晶熔解峰的出現，有趣的是雖然這 4 張薄膜在型態上有顯著的差異，但在熱行為的表現上幾乎是完全相同的。

##### 薄膜退火程序

薄膜經過退火程序處理後，當退火溫度升高至 150 °C 時如圖 7 所示，薄膜在結構上的改變很明顯的可以看的出來，我們可以發現薄膜結晶顆粒的表面上有平坦化的現象，特別是薄膜表面的奈米級顆粒有熔接與聚集的情形發生。當退火溫度升高到 160 °C 時，顆粒平坦化的現象愈來愈明顯且顆粒與顆粒表面間也有大幅度熔接的情形的發生如圖 8 所示，而且在這樣高的退火溫度下我們可發現表面奈米級的顆粒幾乎都被熔掉了。

薄膜在經過退火處理後，抗張強度有明顯的改變，其實驗結果示於圖 9 中，從圖 9 中我們可發現在愈高退火溫度處理下，薄膜的抗張強度與伸長量都顯著的提升，係因結晶顆粒熔接與平坦化的現象隨著退火溫度的升高，愈來愈明顯的造成薄膜抗張強度的提高，從圖中我們可觀察到薄膜抗張強度的改變隨著退火溫度的升高呈現一上升的趨勢。

經過退火一天處理後，高分子薄膜在結晶型態上有些許的改變，圖 10 是製膜液溶解溫度為 110 °C 所製備的薄膜，在經過不同退火溫度處理後如圖所示，在  $2\theta=18.4^\circ$  之處隨著退火溫度的提昇其峰的形狀變的愈來愈明顯，且在  $2\theta=26.7^\circ$  之處隨著退火溫度的升高其峰的形狀也變的非常明顯。我們推論此類薄膜在經過退火處理後， $\alpha$  型式的結晶構造變的非常明顯幾乎成為此類薄膜主要的結晶型態。在熱性質的分析上，各薄膜在經過不同退火溫度(120 °C ~ 160 °C)處理後，薄膜的熔點( $T_m$ )並無顯著的變化，約為 170~171 °C 左右，退火溫度為 150 °C 時結晶峰變的尖且陡峭如圖 11 所示，而當退火溫度達到 160 °C 時此結晶峰變的很窄且尖長如圖 12 所示，從 DSC 的圖形趨勢中我們可推論薄膜經過 150 °C 以上退火處理後高分子在結晶構造與型態上變的非常均一，從 DSC 的實驗結果也顯示出，在相同退火時間但不同退火溫度下熱處理的薄膜其結晶在型態上配合前述 XRD 圖形的觀察，我們可推測其結晶型態在構造上，隨著退火溫度的升高，高分子在結晶度上有愈來愈上升的趨勢。

##### 高分子製膜液之研究

從表 2 中可發現隨著溶解溫度的升高，高分子製膜液凝膠所需時間明顯的變

長，而溶解溫度為 110 °C 的高分子製膜液在經過一段長時間(4 個月以上)的觀察後，沒有明顯形成凝膠的現象產生，我們可以推論在愈高溶解溫度下所配製的高分子製膜液其溶液內晶核的溶解程度比低溫下所配製的高分子製膜液溶解的較為完全，故雖然高分子溶液在外觀上並無多大的不同，然而在愈低溶解溫度下的製膜液溶液應是有數目較多但肉眼上觀察不到的尚未完全溶解的晶核，故在凝膠所需時間上明顯的比在高溫溶解的高分子溶液來的縮短了許多。

對於不同溫度下所溶解的製膜液，從溶液狀態到凝膠形成的過程中，(即高分子溶液熟化的過程)，在各階段我們進行 XRD 的分析，得到的結果如圖 13、14。從 XRD 的檢測結果，可發現到繞射強度有隨著靜置時間愈久有上升的趨勢，這應是晶核密度隨著時間拉長變的愈來愈高造成強度明顯的上升。將不同溶解溫度下製備的高分子溶液，靜置一段時間後以恆溫浸漬沉澱法製備高分子薄膜，從 SEM 薄膜結構分析上，我們發現一些有趣的現象，SEM 的結果如圖 15 所示。圖(a)為原始製膜液靜置到室溫後直接製備的薄膜其結構特質已在第三章描述過，圖(b)為製膜液靜置時間 2 天後所形成的薄膜結構，與圖(a)相差不大，但球形顆粒數目已明顯的減少，當靜置時間為 4 天的時候，薄膜結構上球形顆粒與球形顆粒間明顯出現狹長化的現象如圖(c)所示，當靜置時間達到 6 天的時候，薄膜在結構上與一開始有很大的出入，從球晶顆粒轉變為枝狀晶片如圖(d)所示，除了 50 °C 的製膜液產生此現象外，溶解溫度為 90 °C 的製膜液在靜置一段長時間後(約 82 天)也產生類似的情形如圖 16 所示，綜觀以上所述，這應是高分子溶液內晶核愈來愈多被析出後，晶核數目的變多，相對而言晶核成長的空間變少了，因而造成薄膜在結構上如此明顯的改變。

## 五、結論

1. 對於正辛醇—二甲基甲醯氨—聚偏二氟乙烯製膜系統而言，改變高分子溶液的溶解溫度(50 °C ~110 °C)，以恆溫浸漬沉澱法製備高分子薄膜，薄膜在結構上有顯著的差異，溶解溫度為 50 °C 的高分子製膜液其結晶顆粒的大小約為 400-600nm、70 °C 的約為 1.5-2 $\mu$ m、90 °C 的約為 3.5-4 $\mu$ m、110 °C 的約為 15-50 $\mu$ m。
2. 在 XRD 結晶構造分析方面，此 4 個不同溶解溫度的高分子溶液所製備的薄膜，在結晶構造上皆是屬於  $\alpha$  型態。而薄膜熱性質分析方面，此 4 個不同溶解溫度的高分子溶液所製備的薄膜，其熱性質差不多的，皆在 170 °C 左右附近有一寬廣的結晶熔解峰。
3. 經過退火程序處理過的薄膜，在退火溫度為 150 °C 時，從 SEM 的圖形上已可明顯發現到薄膜在結構上有熔接及表面平坦化的情形產生。薄膜在經過退火處理後，其抗張強度都顯著的提升。
4. 經過退火處理後，薄膜在結晶構造上的改變，從 XRD 的檢測上，可發現到  $\alpha$  型態的結晶構造愈來愈明顯，而薄膜在熱性質的表現上，經過 DSC 分析後，可發現到隨著退火溫度升高，薄膜的結晶熔解峰變的愈來愈尖且陡峭，應是薄膜經過退火處理後結晶度有提升且在結晶尺寸上應是愈來愈均一，但經過退火處理的薄膜其熔解峰的溫度並無太大的改變。
5. 對於不同溶解溫度的高分子製膜液，取適當熟化時間製備薄膜，可發現到隨著熟化時間的延長，晶核密度變大，造成薄膜結構有顯著的改變，如球形晶粒變為枝狀結晶、大的球形結晶顆粒變為小的球形結晶顆粒，這是晶核密度的改變造成薄膜在結構上有如此顯著的改變。

## 六、參考文獻

1. A. J. Lovinger, in D. C. Bassett(Ed.), "Development in crystalline polymers", Vol. 1, Applied Science, London (1982).
2. J. P. Stallings, S. G. Howell, *Polym. Eng. Sci.* **11**, 507 (1971).
3. Wang, T. T., *J. Polym. Sci.-Polym. Lett. Ed.*, **19**, 289 (1981).
4. S. Munari, A. Bottino, G. Camera Roda, G. Capanne, *Desalination*, **77**, 85 (1990).
5. 方菱, 私立淡江大學化學工程學系碩士論文 (1998).
6. B. E. El Mohajir, N. Heymans, *Polymer*, **42**, 5661-5667 (2001).
7. P. Sajkiewicz, A. Wasiak, Z. Goclowski, *Eur. Polym. J.*, **35**, 423-429 (1999).
8. Y. D. Wang, M. Cakmak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 909-926 (1998).

9. W. W. Doll, J. B. Lando, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B2**, 219 (1968).
10. W. W. Doll, J. B. Lando, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B4**, 889 (1970).
11. J. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, 941 (1966).
12. G. T. Davis, J. E. McKinney, M. G. Broadhurst, S. C. Roth, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4998 (1978).

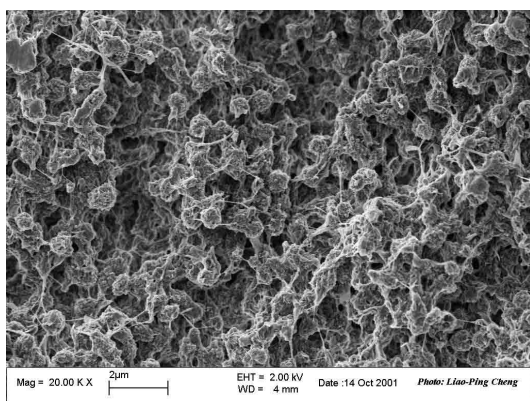


圖 1：50°C dope 製備之薄膜

3

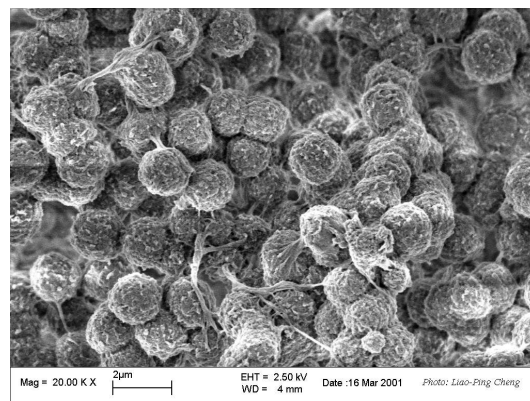


圖 2：70°C dope 製備之薄膜

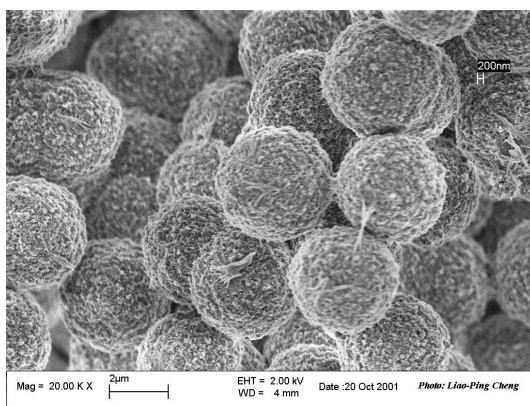


圖 3：90°C dope 製備之薄膜

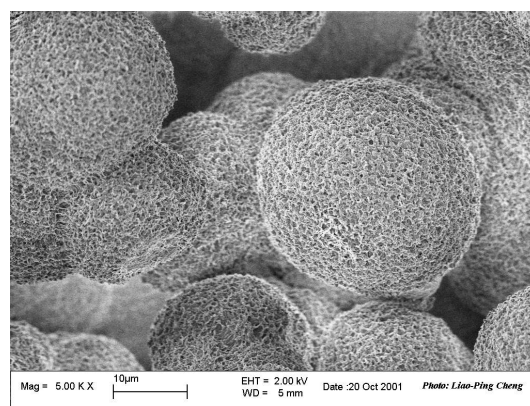


圖 4：110°C dope 製備之薄膜

表 1：PVDF 結晶構造

結晶型態(crystal type)	2 倍角(2 $\theta$ )
$\alpha$	18.4、20.1、21.22 及 26.7 度
$\beta$	20.6、20.8、27.58 及 35.02 度
$\gamma$	$\alpha$ 與 $\beta$ 的混合型態



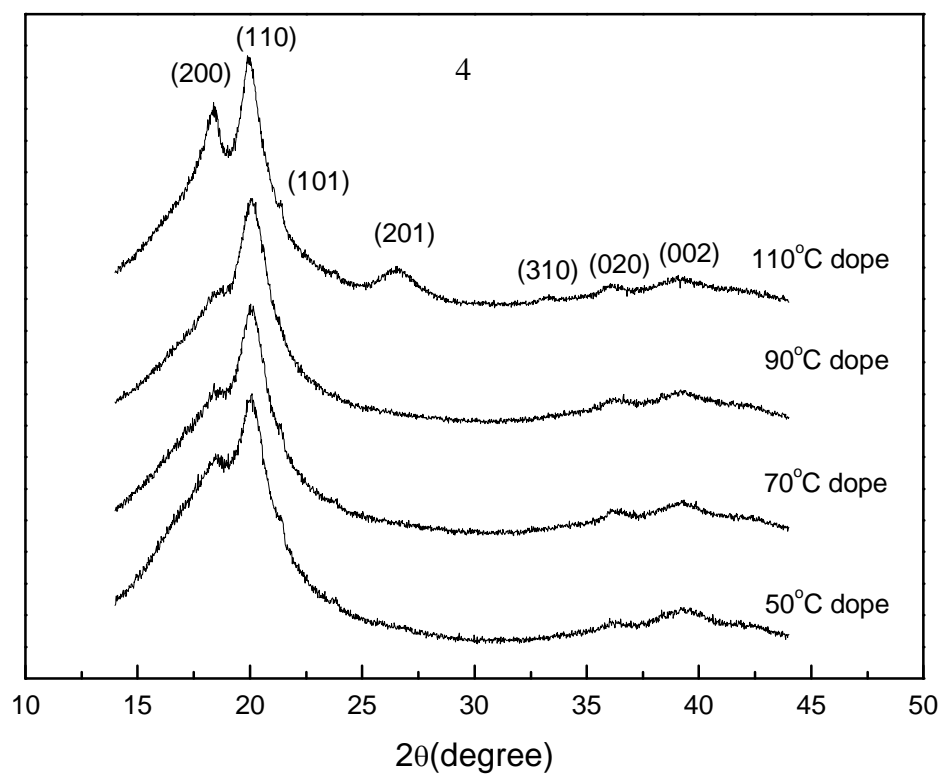


圖 5：薄膜 XRD 圖譜

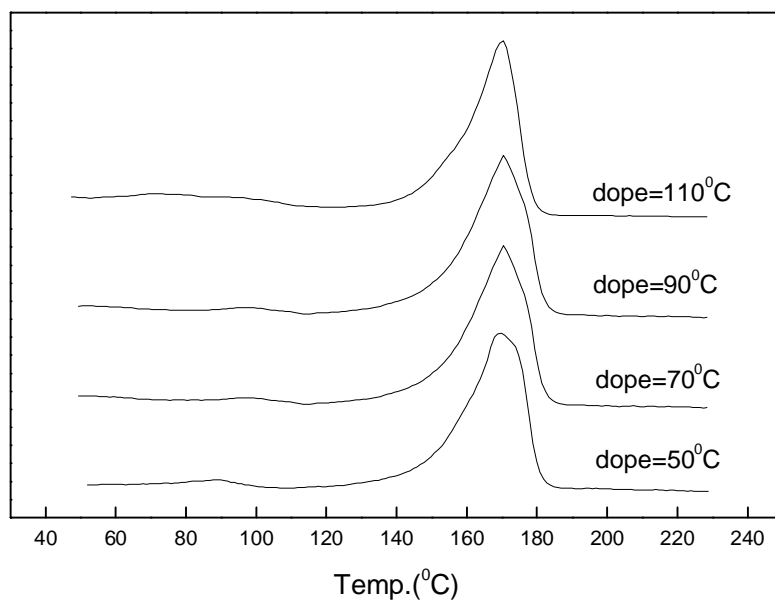


圖 6：薄膜 DSC 圖

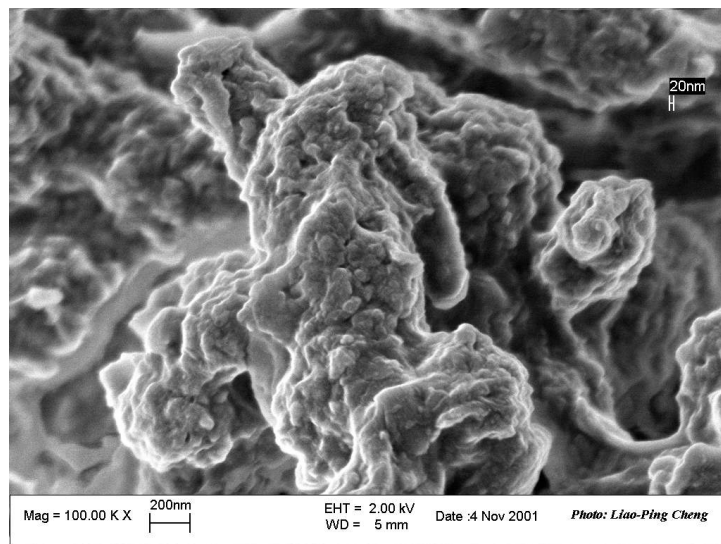


圖 7：製膜液溶解溫度為 50°C 所製備的薄膜，經 150°C、1 天退火處理後之結構

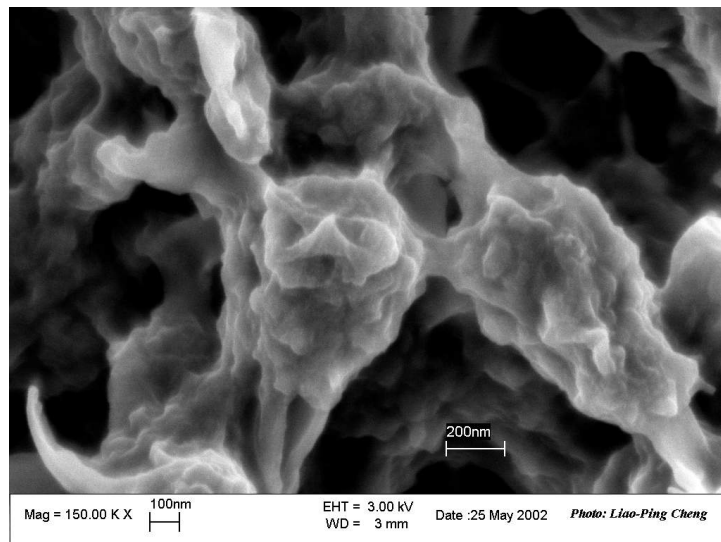


圖 8：製膜液溶解溫度為 50°C 所製備的薄膜，經 160°C、1 天退火處理後之結構

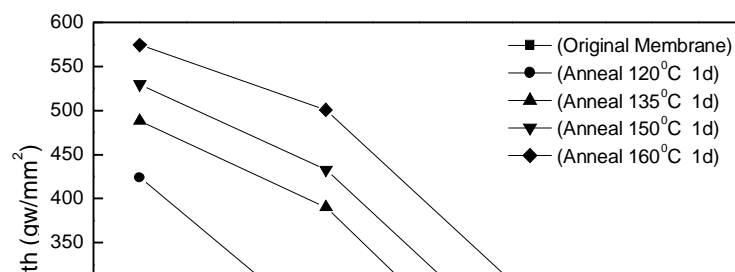


圖 9：薄膜經不同退火溫度處理後其抗張強度的變化

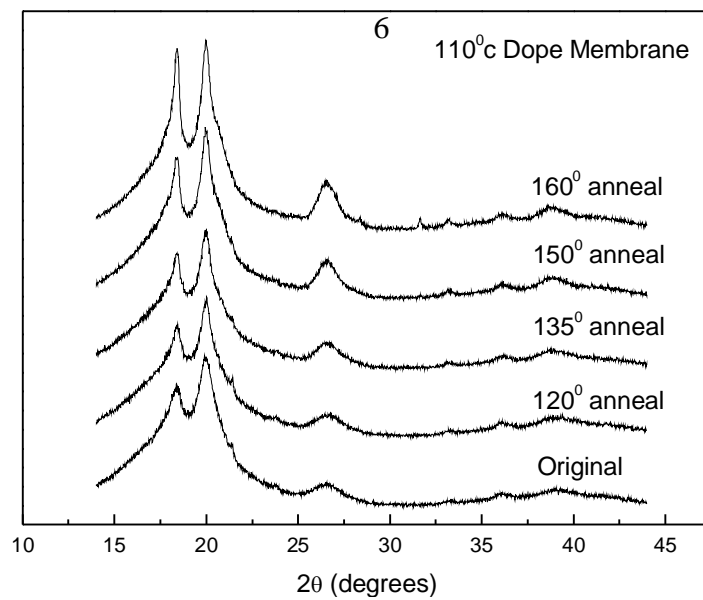


圖 10：溶解溫度 110 °C 的製膜液所製備薄膜，經不同退火溫度後之 XRD 圖譜

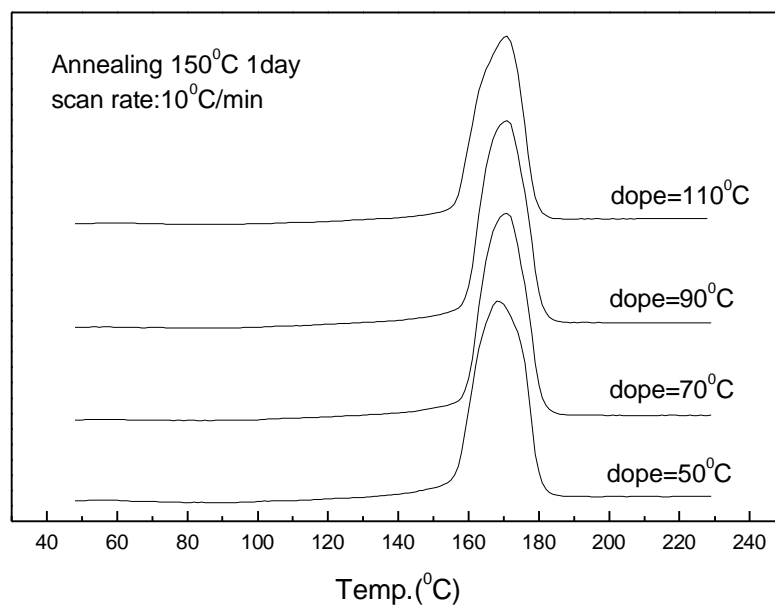


圖 11：薄膜經 150 °C、1 天退火處理後之 DSC 圖形

表 2：不同溶解溫度所配製之製膜液，其完全溶解與凝膠所需時間

溶解溫度(°C)	溶解所需時間(小時)	形成凝膠所需時間(天)
50	68	7.1 (約 86 小時)
70	9	12
90	5	82
110	4	> 120

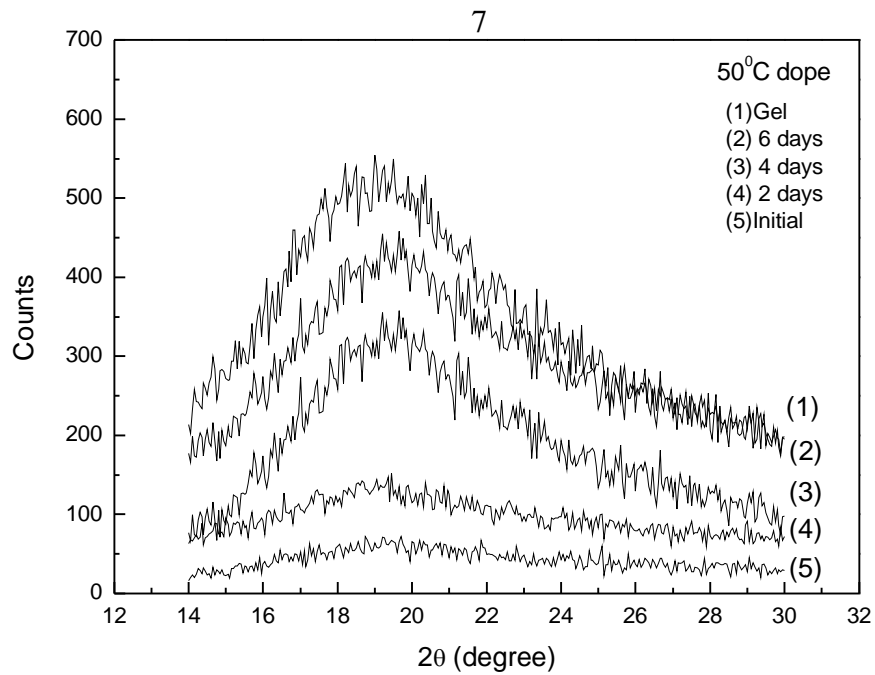


圖 13：溶解溫度為 50 °C 的製膜液，不同時間靜置後之 XRD 圖譜

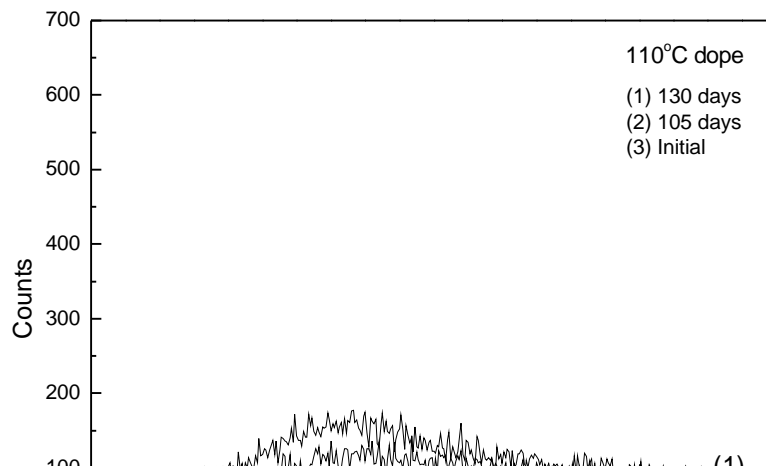
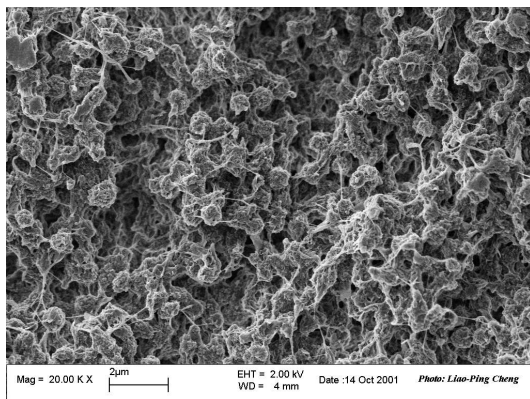
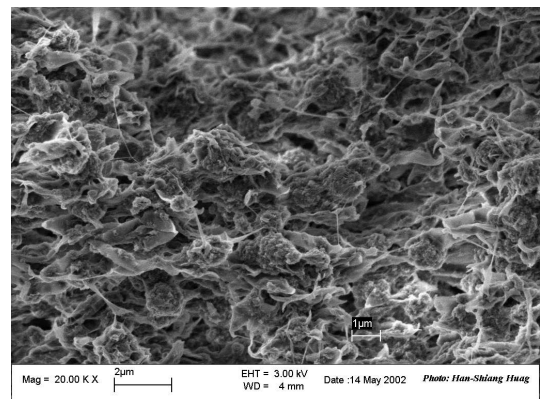


圖 14：溶解溫度為 110 °C 的製膜液，不同時間靜置後之 XRD 圖譜

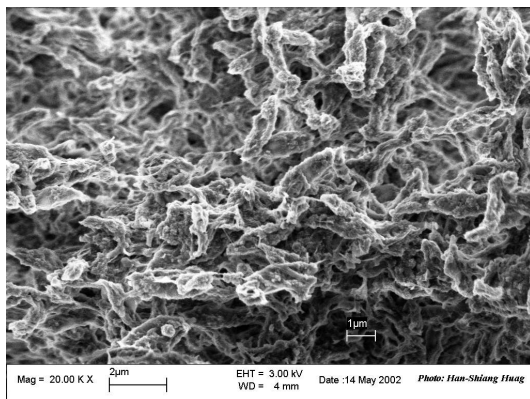
8



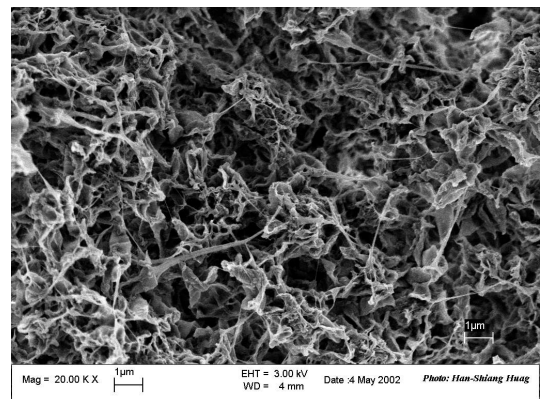
(a) 一開始



(b) 靜置 2 天

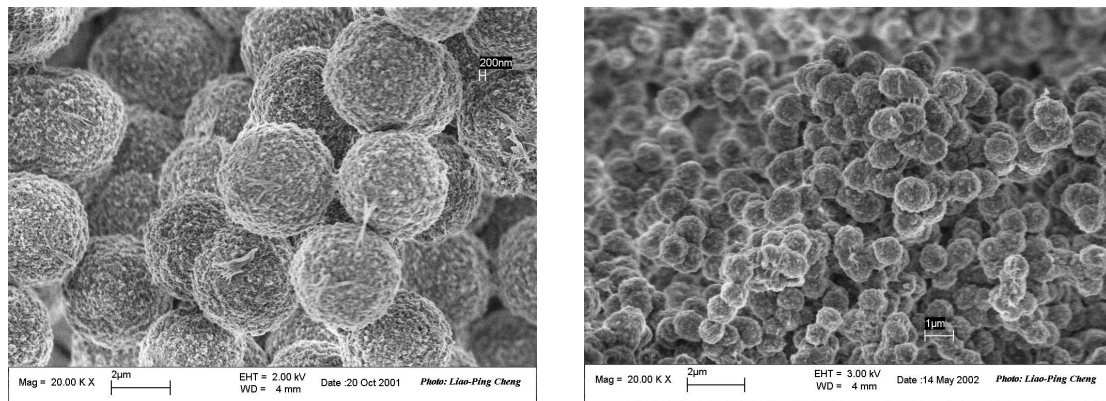


(c) 靜置 4 天



(d) 靜置 6 天

圖 15：高分子溶液溶解溫度為 50 °C，靜置不同時間所製備的薄膜



(a)一開始

(b)靜置 82 天

圖 16：高分子溶液溶解溫度為 90 °C，靜置不同時間所製備的薄膜